CHAPITRE 6

CINÉTIQUE CHIMIQUE

1. Définition

1.1. Cinétique chimique

La cinétique chimique permet d'étudier la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions. Elle introduit dans une nouvelle variable, le ***temps***, dans la description de l'état d'un système et de son évolution.

1.2. Vitesse de réaction pour un système fermé

La vitesse de réaction est une grandeur qui traduit la lenteur ou la rapidité du changement dans le temps des systèmes. On distingue deux types de réaction :

- Réactions rapides telles que les explosions des mélanges combustibles ;
- Réactions lentes telles que les réactions d'oxydoréduction, etc…

Considérons la réaction suivante :

$$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$$

A tout moment, on a disparition des molécules de réactifs et formation des molécules de produits. La vitesse d'une réaction est définie comme étant la variation de la concentration des réactifs ou des produits par unité de temps.

$$V = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt}$$

La valeur de la vitesse en un point dépend des conditions physiques (pression, température, …) et de la composition chimique (concentration des constituants en ce point).

2. Facteur température

Pour presque toutes les réactions chimiques la vitesse croît avec la température.

2.1. Constante de vitesse

Expérimentalement, la vitesse spécifique peut se mettre sous la forme :

$$V = k.f(C)$$

où f(C) est une fonction des concentrations indépendantes de la température.

k est appelé ***constante de vitesse*** : Elle ne dépend que de la température.

Arrhénius a établi une relation empirique liant la constante de vitesse à la température :

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$$

A est appelé facteur de fréquence (préexponentiel) ;

E_A est l'énergie d'activation de la réaction.

Remarque : Pour déterminer E_A expérimentalement, il faut tracer la droite $\ln k = f(\frac{1}{T})$. La pente de cette droite représente le rapport $(-\frac{E_A}{R})$.

2.2. Energie d'activation : Théorie des états de transition (Eyring)

L'interprétation de la variation V =f(T) est basée sur deux théories : l'une admet qu'il y a activation par choc entre les molécules (elle s'applique uniquement pour les gaz) et l'autre admet l'existence d'un état intermédiaire ou «**complexe activé**».

Nous allons nous limiter à quelques indications sur la deuxième théorie qui a l'avantage sur la première de s'appliquer en phase gazeuse et liquide.

Considérons la réaction :

$$P + QR \rightarrow PQ + R$$

E_i et E_f correspondent à l'énergie potentielle de l'état initial et de l'état final respectivement.

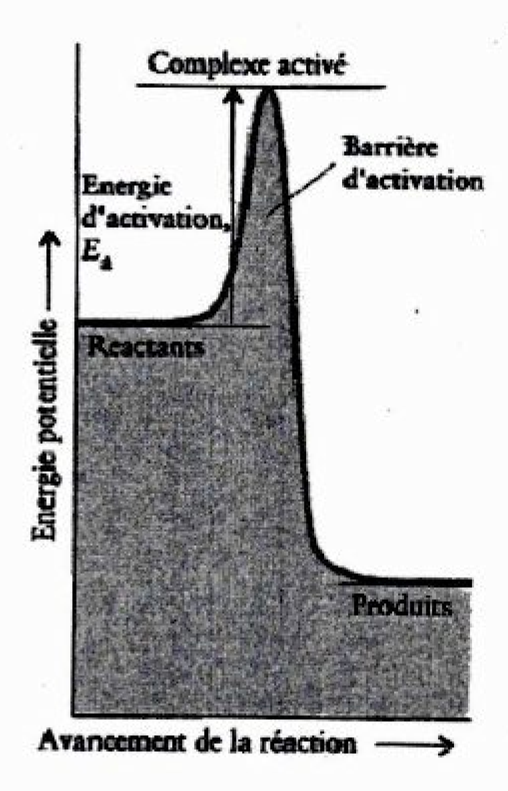


Figure 1: Avancement de la réaction.

$$E_A = E_c - E_f$$

E_c : Energie du complexe activé.

Remarque : L'énergie d'activation E_A peut être diminuée par utilisation des catalyseurs.

3. Ordre de réaction

L'expérience a montré que la vitesse d'une réaction peut se mettre sous la forme :

$$V = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

A et B sont les réactifs ;

$\alpha + \beta$ est ***l'ordre global*** de la réaction ;

α et β sont les ***ordres partiels***.

Remarque : La détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction peut se faire par la méthode graphique soit par la méthode analytique.



3.1. Réaction d'ordre 1

Exemple : $A_1 \rightarrow A'_1 + A'_2 + \ldots$

Soit la décomposition de N_2O_5 en N_2O_4 et O_2 : $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$

3.1.1. Equation de vitesse

Pour la réaction $A_1 \rightarrow A'_1 + A'_2 + \ldots$

La vitesse de la réaction est : $v = -k[A] = -\frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -kdt$

[A] est la concentration de A_1 à l'instant t.

Donc $\int \frac{d[A]}{[A]} = \int -kdt$

$\ln A = -kt + cte$

La constante est déterminée à partir des conditions initiales.

A t = 0, on a $[A] = [A]_0$.

On aura : $\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$

soit $\ln\frac{[A]}{[A]_0} = -kt$.

Le tracé ln[A] = f(t) est une droite. La réaction du premier ordre est caractérisée par une dépendance linéaire de ln[A] en fonction du temps.

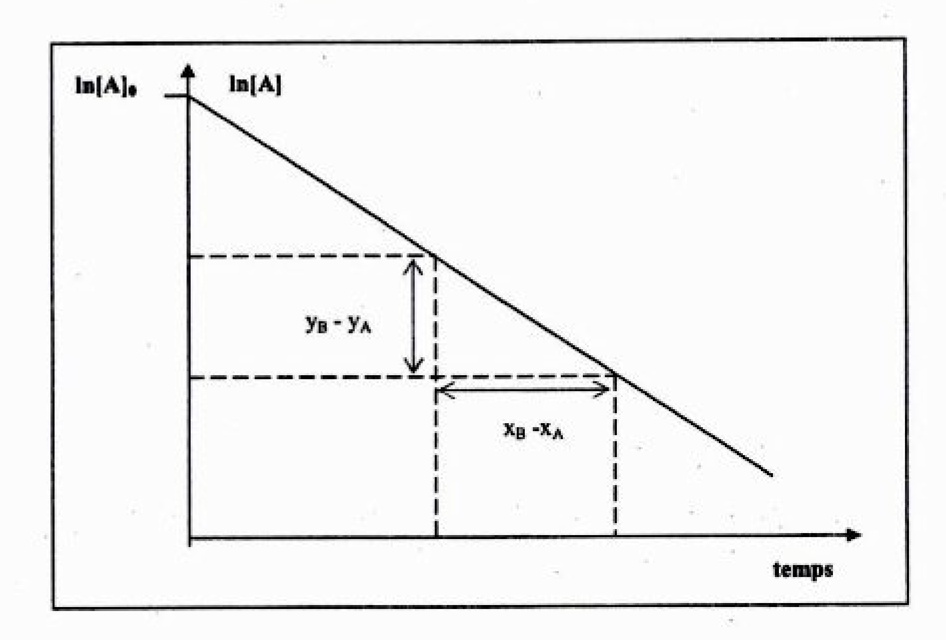


Figure 2 : Tracé de ln[A] en fonction du temps pour une réaction d'ordre 1.

3.1.2. Temps de demi-réaction

C'est le temps au bout duquel réagit la moitié de la concentration initiale du réactif A :

A t = $T_{1/2}$, on a $[A] = \frac{[A]_0}{2}$.

On aura : $\ln\frac{[A]_0}{2} - \ln[A]_0 = -kT_{1/2} \Rightarrow T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

Remarque : Le temps de demi-réaction d'une réaction du premier ordre est **indépendant** de la concentration initiale.

L'unité de k est : **(temps)$^{-1}$**.

3.2. Réaction d'ordre 2

Soit la réaction : A + B → C + D

3.2.1. Equation de vitesse

La vitesse de la réaction ci-dessus est :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

A t = 0, on a $[A] = [A]_0$ et $[B] = [B]_0$.

A t, on $[A] = [A]_0 - x$; $[B] = [B]_0 - x$; $[C] = x$ et $[D] = x$.

1er cas : $[A]_0 = [B]_0$

A l'instant t, on [A] = t et [B] = t. $V = \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$.

$$\Rightarrow -\int_{A_0}^{A} \frac{d[A]}{dt} = \int_0^t kdt$$

Après intégration, on obtient : $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

La courbe $\frac{1}{[A]} = f(t)$ est une droite de pente k.

3.2.2. Détermination de $T_{1/2}$

A $t = T_{1/2}$, on a $[A] = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow T_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Remarque : Le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre 2 dépend de la concentration initiale $[A]_0$.

L'unité de k est : **$mole^{-1}.s^{-1}$**.

Exemples : $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$; $V = k[NO_2]^2$

$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2HI$; $V = k[H_2][I_2]$

2ème cas $[A]_0 \neq [B]_0$

On pose $[A]_0 = a$ et $[B]_0 = b$

A l'instant t, on a $[A] = (a-x)$ et $[B] = (b-x) \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$

On aura $\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt \Rightarrow \frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(b-a)}\left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x}\right]$

L'intégration entre t = 0 et t donne :

$kt = \frac{1}{b-a}\ln\frac{a}{b}\frac{(b-x)}{(a-x)}$; ou encore $\ln\frac{[A]}{[B]} = k([A]_0 - [B]_0)t + \ln\frac{[A]_0}{[B]_0}$.

Le tracé $\ln\frac{[A]}{[B]} = f(t)$ est une droite de pente $k([A]_0 - [B]_0)$.

Remarque : A partir de l'équation de la droite, on peut connaître l'ordre de la réaction.

Equation de la droite	**Ordre de la réaction**
$[A] = f(t)$	0
$Ln[A] = f(t)$	1
$\frac{1}{[A]} = f(t)$	2


ETUSUP.com